

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-239558

(43)Date of publication of application : 12.09.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/32
G03F 7/039
G03F 7/30
G03F 7/38
G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : 06-052546

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 28.02.1994

(72)Inventor : TANAKA HARUYORI
KAWAI YOSHIO
NAKAMURA JIRO

(54) DEVELOPER AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a pattern forming method using a positive type resist material for exposure with high energy beams excellent in applicability to a process.

CONSTITUTION: One or more kinds of crosslinking agents selected from among hexamethylolmelamine, phenylenediamine and xylylene glycol are added to a developer contg. tetraalkylammonium hydroxide to obtain the objective developer used for a chemical amplification type positive resist material. A pattern of a chemical amplification type positive resist contg. a polyhydroxystyrene deriv. is formed through a heat treating process after exposure, a developing process using a developer obtd. by adding a crosslinking agent to an aq. alkali soln. and a dehydrating and baking process. Irradiation with far UV may be carried out after the development or development with only an aq. alkali soln. and processing with a soln. contg. a crosslinking agent may be carried out. The deformation of the formed pattern during etching can be inhibited.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The developer characterized by coming to add one or more sorts of cross linking agents chosen from the hexa methylol melamine, the phenylenediamine, and the xylylene glycol into the developer containing tetra-alkylammonium hydroxide in the developer used for a chemistry magnification mold POJIREJISUTO ingredient.

[Claim 2] The pattern formation approach characterized by including the process heat-treated after exposure, the process developed with the developer which added the cross linking agent in the alkali water solution, and the process which carries out dehydration bake in the pattern formation approach used for chemistry magnification mold POJIREJISUTO containing a polyhydroxy styrene derivative.

[Claim 3] The pattern formation approach characterized by including the process heat-treated after exposure, the process developed with the developer which added the cross linking agent in the alkali water solution, and the process heat-treated after an far-ultraviolet-rays exposure in the pattern formation approach used for chemistry magnification mold POJIREJISUTO containing a polyhydroxy styrene derivative.

[Claim 4] The pattern formation approach characterized by including the process heat-treated after exposure, the process developed in an alkali water solution, the process which carries out immersion processing at the solution containing a cross linking agent, and the process which carries out dehydration bake in the pattern formation approach used for chemistry magnification mold POJIREJISUTO containing a polyhydroxy styrene derivative.

[Claim 5] The pattern formation approach characterized by including the process heat-treated after exposure, the process developed in an alkali water solution, the process which carries out immersion processing at the solution containing a cross linking agent and strong acid, and the process which carries out dehydration bake in the pattern formation approach used for chemistry magnification mold POJIREJISUTO containing a polyhydroxy styrene derivative.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention has high sensibility to high energy lines, such as far ultraviolet rays, an electron ray, and an X-ray, and relates to the pattern formation approach of the chemistry magnification mold POJIREJISUTO ingredient developed in an alkali water solution.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although detailed-ization of a pattern rule is called for with high integration and high-speed-izing of LSI, in the optical exposure used as a current general-purpose technique, the limitation of the essential resolution originating in the wavelength of the light source is approached. In the optical exposure which makes the light source g line (436nm) or i line (365nm), the 0.5-micrometer pattern rule is about made into the limitation, and the degree of integration of LSI manufactured using this becomes to an equivalent for 16 M bit DRAM. However, the prototype of LSI has already come even to this phase, and development of the further detailed-ized technique serves as pressing need. Promising ** of the far-ultraviolet-rays lithography is carried out as next-generation ultra-fine processing technology by such background. It is possible also for 0.3-0.4-micrometer processing, and when the small resist of light absorption is used, formation of the pattern which has a perpendicularly near side attachment wall to a substrate is possible for far-ultraviolet-rays lithography. Moreover, since a pattern can be imprinted to a package, it is more advantageous than electron beam lithography in respect of a throughput. as the light source of recent years and far ultraviolet rays — high — in order to become a stage using brightness KrF excimer laser and to be used as mass production technology, the resist ingredient with it is demanded.

[small and light absorption and] [high sensitivity] the acid developed in recent years — a catalyst — carrying out — chemistry magnification (chemical amplification) the resist ingredient to perform — [— for example Lew et al. (Liu) and journal OBU Vacuum Science and — technology (J.Vac.Sci.Technol.) — the Bth — six volumes and 379th page (1988)] have the conventional high sensitivity resist and the sensibility more than an EQC, and moreover, its definition is high and they have the outstanding description also with high dry etching resistance. Therefore, it is a resist ingredient especially promising for far-ultraviolet-rays lithography. As negative resist, SHIPURE (Shipley) has already commercialized 3 component chemistry magnification resist (trade name SAL601ER7) which consists of novolak resin, a melamine compound, and an acid generator. However, there is that [no] by which the positive resist of a chemistry multiplier system was still commercialized. On the production process of LSI, although wiring, gate formation, etc. can respond by negative resist, by contact hole formation having used negative resist, detailed processing is difficult for a fogging and cone sake, and the positive resist is far suitable for it. Therefore, the highly efficient positive resist is demanded strongly. Conventionally, Ito and others (Ito) adds onium salt to resin called PBOCST which protected the OH radical of polyhydroxy styrene by the t-butoxycarbonyl group (tBoc radical), and is developing the chemistry magnification resist of a positive type. However, the used onium salt contains antimony as a metal component [bibliography:Pori Mars Inn electronics, the 242nd time (Polymers in Electronics and ACS Symposium Series) (American Chemical Society, Washington DC.1984) of ACS symposium series, and the 11th page]. In order to avoid the contamination to a substrate, generally the metal component in a resist ingredient is disliked. Therefore, a PBOCST resist is not desirable on a process. Moreover, in a tBOC system positive resist, in the etching process after pattern formation, since a tBOC radical decomposes and it becomes isobutene gas and the choke damp, possibility of producing the

pattern deformation by thickness change or the volumetric shrinkage is high. Generally, in order that crosslinking reaction may occur, as for a novolak resin system photoresist, the thermal resistance of a pattern is improved by the postbake and ultraviolet-rays KYUA after resist pattern formation. Since bridge formation can take place easily also neither by postbake nor ultraviolet-rays KYUA, the resist which makes a polyhydroxy styrene derivative a base polymer produces pattern deformation. This pattern deformation changes with pattern configurations, and is [a bigger pattern] larger. [of deformation] It is presumed that the above thickness change and volumetric shrinkages pose a big problem at precise micro processing. Moreover, the resist which used the polyhydroxy styrene derivative as base resin had the problem that the breakaway resistance in a fluoric acid water solution was low, as compared with the novolak resin system photoresist.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the chemistry magnification mold resist containing polyhydroxy styrene ***** has the advantage which is high definition in high sensitivity in far ultraviolet rays, an electron ray, and X ray lithography as explained above, the pattern deformation in the process after pattern formation includes the large trouble, and it is difficult for the present condition to still present practical use. The purpose of this invention is to offer the pattern formation approach of the positive-resist ingredient for high energy line exposure excellent in process applicability exceeding the conventional technique.

[0004]

[Means for Solving the Problem] If this invention is outlined, invention of the 1st of this invention will be invention about a developer, and it will be characterized by coming to add one or more sorts of cross linking agents chosen from the hexa methylol melamine, the phenylenediamine, and the xylylene glycol into the developer containing tetra-alkylammonium hydroxide in the developer used for a chemistry magnification mold POJIREJISUTO ingredient. Moreover, invention of the 2nd of this invention is invention about the pattern formation approach, and it is characterized by including the process heat-treated after exposure, the process developed with the developer which added the cross linking agent in the alkali water solution, and the process which carries out dehydration bake in the pattern formation approach used for chemistry magnification mold POJIREJISUTO containing a polyhydroxy styrene derivative. Moreover, invention of the 3rd of this invention is invention about other pattern formation approaches, and it is characterized by including the process heat-treated after exposure, the process developed with the developer which added the cross linking agent in the alkali water solution, and the process heat-treated after an far-ultraviolet-rays exposure in the pattern formation approach of this invention. Furthermore, invention of the 4th of this invention is invention about other pattern formation approaches, and it is characterized by including the process heat-treated after exposure, the process developed in an alkali water solution, the process which carries out immersion processing at the solution containing a cross linking agent, and the process which carries out dehydration bake in the pattern formation approach of this invention. Furthermore, invention of the 5th of this invention is invention about other pattern formation approaches, and it is characterized by including the process heat-treated after exposure, the process developed in an alkali water solution, the process which carries out immersion processing at the solution containing a cross linking agent and strong acid, and the process which carries out dehydration bake in the pattern formation approach of this invention again.

[0005] If this invention is ****(ed), this invention will be invention about the developer and the pattern formation approach of a positive-resist ingredient, and it will be characterized by making under pattern formation or the pattern after pattern formation diffuse a cross linking agent, and making base resin produce bridge formation by subsequent heat treatment.

[0006] Although pattern deformation can be prevented even if a tBOC radical decomposes if base resin constructs a bridge and a pattern can be strengthened, a polyhydroxy styrene system resist cannot produce bridge formation easily. For this reason, addition of a cross linking agent is needed. However, when a cross linking agent is added into a resist ingredient, in the case of a positive resist, there is a problem by which the decomposition reaction of a positive type is influenced by the crosslinking reaction by the cross linking agent. For this reason, it is necessary to introduce a cross linking agent into pattern formation and an after [pattern formation] pattern. this invention persons came to make a header and this invention for the effective approach as an approach of introducing a cross linking agent into a pattern.

[0007] One of the important operations of this invention is that add the cross linking agent to the

developer, a pattern swells at the time of development, and a cross linking agent is spread in it. Then, dehydration bake is carried out at the low temperature of extent which decomposition of a tBOC radical does not produce, and bridge formation of polyhydroxy styrene is produced. Since an acid will be generated if an far-ultraviolet-rays exposure is performed before dehydration bake, decomposition and bridge formation of tBOC take place to coincidence. In this case, although a volumetric shrinkage is large, since crosslinking density becomes high, thermal resistance improves more. Another is immersed into the solution containing the cross linking agent after pattern formation, and diffuses a cross linking agent in a pattern. Then, it bakes at the low temperature of extent which decomposition of a tBOC radical does not produce, and bridge formation is produced. At this time, by adding strong acid, an acid is diffused like a cross linking agent and decomposition of tBOC occurs in bridge formation and coincidence. For this reason, the same effectiveness as the far-ultraviolet-rays exposure before dehydration bake is expectable.

[0008] As a developer, although the tetramethylammonium hydroxide water solution was generally used among tetra-alkylammonium hydroxide, as a cross linking agent, polyfunctional compounds, such as a hexa methylol melamine, a phenylenediamine, benzene dicarboxylic acid, a water-soluble benzene disulfon acid, a water-soluble xylene glycol, etc., were effective. Although the addition of a cross linking agent can be changed to 0.5 to 15 % of the weight, in order to change the alkali concentration of a developer, it is necessary to control it enough. That is, since a development rate becomes slow in the case of an acid cross linking agent, it is necessary to make developing time increase. Conversely, since a development rate becomes quick in the case of a basic cross linking agent, it will be necessary to shorten developing time.

[0009] When carrying out after [pattern formation] immersion processing, it is necessary to use nonpolar organic solvents, such as a water solution which does not dissolve a pattern as the immersion solution or a chlorobenzene, and a xylene. Since alcohol and ketone solvent dissolve a pattern, they cannot be used. In the case of a water solution, the water-soluble above-mentioned polyfunctional compound can be used. When using organic solvents, such as a chlorobenzene, a polyfunctional epoxy compound can be used as a cross linking agent. The strong acid used as the catalyst of crosslinking reaction can use trifluoroacetic acid, trifluoro methansulfonic acid, and Para toluenesulfonic acid. Although the addition of a cross linking agent can be made [more] than the case of a developer, since there is a problem which a resist pattern comes to dissolve in a solution in part when it becomes 30% or more, it is necessary to control less than [it]. By making temperature of processing liquid high, the acid to the inside of a pattern and diffusion of a cross linking agent can be promoted.

[0010] After forming a pattern by the tBOC system chemistry magnification mold resist, indirect desulfurization water BEKU was carried out on the 100-degree C hot plate for 2 minutes. Although a pattern 1 micrometer or less will hardly change if BEKU [the sample] above 120 degrees C, a pattern 100 micrometers or more produces retreat of a pattern edge for contraction. If it becomes especially 140 degrees C or more, this variation will become large and will produce retreat of 5 micrometers or more. On the other hand, it checked that pattern deformation could use small what strengthened the pattern in an LSI process by immersing a pattern in the above-mentioned processing liquid in front of dehydration bake, diffusing a cross linking agent, and making a resist polymer construct a bridge. Although pattern deformation can be made small below in the softening temperature of a base polymer, when polyhydroxy styrene is used for a base polymer, pattern deformation can be controlled to 180 degrees C.

[0011]

[Example] Although the following examples explain this invention, this invention is not limited to these examples.

[0012] Some hydroxyl groups of example 1 polyhydroxy styrene Resin which turned tBOC The 80.6 weight sections 3, 3-screw [p - (t-butoxycarbonyloxy)

Phenyl] butanoic acid t-butyl ester 14 weight sections bis(p-t-buthylphenyl) iodonium Trifluoromethane sulfonate Five weight sections jig lime (solvent) Spin spreading of the resist solution which consists of the 400 weight sections was carried out by 3000rpm at the silicon substrate, and it prebaked for 1 minute at 100 degrees C on the hot plate. Thickness was 0.9 micrometers.

[0013] After drawing with an electron ray with an acceleration voltage of 30kV on the above-mentioned resist film, PEB was performed on the 75-degree C hot plate. Then, development was performed in the water solution of 2.0% of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) for 1 minute using the developer which added the hexa methylol melamine 3% of the weight, and the rinse was carried out to it for 1 minute with water. the property of a positive type — being shown — Do sensibility — 2microC/cm2 it was . the case

where a hexa methylol melamine is not added -- 4microC/cm² it is -- it becomes high sensitivity by cross linking agent addition. By making the obtained resist pattern construct a bridge by 100-degree C dehydration bake, even 140-degree C BEKU checked not producing pattern deformation.

[0014] It replaced with the cross linking agent hexa methylol melamine of an example 2 and three examples 1, and the same approach as an example 1 estimated pattern deformation using the cross linking agent of the following table 1. It checked that neither of the cases produced pattern deformation at 140 degrees C.

[0015]

[Table 1]

表 1

実施例	架 橋 剤	現像時間	感度 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
1	ヘキサメチロールメラミン	1分	2
2	p-フェニレンジアミン	1分	2
3	キシリレングリコール	1分	4

[0016] After carrying out exposure and PEB like four to example 8 example 1, negatives were developed for 1 minute in the TMAH water solution 2.0% of the weight. After carrying out immersion processing of the cross linking agent which shows the obtained pattern in Table 2 for 1 minute in the water solution included 5% of the weight, the pattern was made to construct a bridge by dehydration bake. In this case, since cross linking agent concentration was higher than examples 1-3, crosslinking density was high and checked not producing pattern deformation in BEKU which is 160 degrees C, either.

[0017]

[Table 2]

表 2

実施例	架 橋 剤
4	ヘキサメチロールメラミン
5	p-フェニレンジアミン
6	キシリレングリコール
7	ベンゼンジカルボン酸
8	ベンゼンジスルホン酸

[0018] The same approach as examples 4-8 estimated pattern deformation using the processing liquid which added the trifluoroacetic acid (example 9) used as a catalyst, trifluoro methansulfonic acid (example 10), and Para toluenesulfonic acid (example 11) 5% of the weight in the processing liquid in nine to example 11 examples 4-8. Since the strong acid of a catalyst was spread to a pattern at a cross linking agent and coincidence, crosslinking reaction is perfect and it checked that there was no pattern deformation also at BEKU which is 180 degrees C.

[0019] The 5-% of the weight solution of a chlorobenzene was prepared using Epon 815 (product made from WAKO) as example 12 cross linking agent. The pattern obtained like examples 4-8 was immersed in the liquid for 1 minute, and pattern deformation was evaluated. It checked that even 140-degree C BEKU

did not have deformation.

[0020] In example 13 examples 4-8, when solution temperature in immersion processing was made into 80 degrees C, diffusion and crosslinking reaction of the cross linking agent to a pattern were promoted. For this reason, even 180-degree C BEKU all checked not producing pattern deformation by making the obtained resist pattern construct a bridge by 100-degree C dehydration bake.

[0021] In example 14 example 1, far ultraviolet rays were irradiated in front of dehydration bake. Then, although 10% of volumetric shrinkage arose when dehydration bake was carried out, the thermal resistance of 200 degrees C or more was accepted. Moreover, the breakaway resistance from the substrate in a fluoric acid water solution has been improved.

[0022]

[Effect of the Invention] The pattern formation approach of this invention has the description which can control the pattern deformation in etching in the pattern formation of a tBOC system chemistry magnification mold resist by making a pattern diffuse a cross linking agent, and making a bridge construct with base resin. Since highly precise etching is attained and it excels in the dimension controllability by this approach, it is useful to micro processing of a semiconductor integrated circuit. Moreover, it was effective in the breakaway resistance over a fluoric acid water solution being improved sharply.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-239558

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/32				
7/039	5 0 1			
7/30				
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 6 9 A
		7352-4M		5 7 1
		審査請求 未請求 請求項の数 5	F D (全 5 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-52546

(22) 出願日 平成6年(1994)2月28日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 田中 啓順

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 河合 義夫

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 中村 二郎

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

(54) 【発明の名称】 現像液及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 プロセス適用性に優れた高エネルギー線露光用ポジ型レジスト材料のパターン形成方法を提供する。

【構成】 化学増幅型ポジレジスト材料に用いられる現像液において、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドを含む現像液中に、ヘキサメチロールメラミン、フェニレンジアミン、キシリレングリコールから選ばれた1種以上の架橋剤が添加されてなる現像液。ポリヒドロキシシスチレン誘導体を含む化学増幅型ポジレジストに用いるパターン形成方法において、露光後に熱処理する工程、アルカリ水溶液に架橋剤を添加した現像液で現像する工程、及び脱水ベークする工程を含むパターン形成方法。なお、現像後に遠紫外線照射してもよく、またアルカリ水溶液でのみ現像し、架橋剤含有液で処理してもよい。

【効果】 エッチングにおけるパターン変形を抑制できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学増幅型ポジレジスト材料に用いられる現像液において、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドを含む現像液中に、ヘキサメチロールメラミン、フェニレンジアミン、キシリレングリコールから選ばれた 1 種以上の架橋剤が添加されてなることを特徴とする現像液。

【請求項 2】 ポリヒドロキシスチレン誘導体を含む化学増幅型ポジレジストに用いるパターン形成方法において、露光後に熱処理する工程、アルカリ水溶液に架橋剤を添加した現像液で現像する工程、及び脱水ベークする工程が含まれることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 3】 ポリヒドロキシスチレン誘導体を含む化学増幅型ポジレジストに用いるパターン形成方法において、露光後に熱処理する工程、アルカリ水溶液に架橋剤を添加した現像液で現像する工程、及び遠紫外線照射後に熱処理する工程が含まれることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 4】 ポリヒドロキシスチレン誘導体を含む化学増幅型ポジレジストに用いるパターン形成方法において、露光後に熱処理する工程、アルカリ水溶液で現像する工程、架橋剤を含む溶液に浸漬処理する工程、及び脱水ベークする工程が含まれることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 5】 ポリヒドロキシスチレン誘導体を含む化学増幅型ポジレジストに用いるパターン形成方法において、露光後に熱処理する工程、アルカリ水溶液で現像する工程、架橋剤と強酸を含む溶液に浸漬処理する工程、及び脱水ベークする工程が含まれることを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、遠紫外線、電子線や X 線等の高エネルギー線に対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像する化学増幅型ポジレジスト材料のパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSI の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているが、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近付きつつある。g 線 (436nm) 若しくは i 線 (365nm) を光源とする光露光では、おおよそ 0.5 μ m のパターンルールが限界とされており、これを用いて製作した LSI の集積度は、16M ビット DRAM 相当までとなる。しかし、LSI の試作は既にこの段階にまできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。このような背景により、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィは、0.3~0.4 μ m の加工も可能であり、光吸収の小さいレジストを用い

た場合、基板に対して垂直に近い側壁を有するパターンの形成が可能である。また、一括にパターンを転写することができるために、電子線リソグラフィよりもスループットの点で有利である。近年、遠紫外線の光源として高輝度な KrF エキシマレーザを利用する段になり、量産技術として用いられるには、光吸収が小さく、そして高感度なレジスト材料が要望されている。近年開発された、酸を触媒として化学増幅 (chemical amplification) を行うレジスト材料 (例えば、リュウ (Liu) ら、ジャーナル オブ バキュームサイエンス アンド テクノロジー (J. Vac. Sci. Technol.)、第 B6 巻、第 379 頁 (1988)) は、従来の高感度レジストと同等以上の感度を有し、しかも解像性が高く、ドライエッチング耐性も高い、優れた特徴を有する。そのため、遠紫外線リソグラフィには特に有望なレジスト材料である。ネガ型レジストとしてはシプレー (Shipley) 社が、ノボラック樹脂とメラミン化合物と酸発生剤からなる 3 成分化学増幅レジスト (商品名 SAL601ER7) を既に商品化している。しかし、化学増幅系のポジ型レジストはいまだ商品化されたものはない。LSI の製造工程上、配線やゲート形成などはネガ型レジストで対応できるが、コンタクトホール形成は、ネガ型レジストを用いたのではカブリやすいために微細な加工はむずかしく、ポジ型レジストがはるかに適している。そのため、高性能なポジ型レジストが強く要望されている。従来、イトー (Ito) らは、ポリヒドロキシスチレンの OH 基を t-ブトキシカルボニル基 (tBoc 基) で保護した PBOCST という樹脂に、オニウム塩を加えてポジ型の化学増幅レジストを開発している。しかし、用いているオニウム塩は金属成分としてアンチモンを含む [参考文献: ポリマース イン エレクトロニクス、ACS シンポジウム シリーズ (Polymers in Electronics, ACS Symposium Series) 第 242 回 (アメリカ化学会、ワシントン DC、1984)、第 11 頁]。基板への汚染を避けるために、一般的には、レジスト材料中の金属成分は嫌われる。そのために PBOCST レジストはプロセス上好ましいものではない。また、tBOC 系ポジ型レジストでは、パターン形成後のエッチング工程において、tBOC 基が分解してイソブテンガスと二酸化炭素ガスになるため、膜厚変化や体積収縮によるパターン変形を生じる可能性が高い。一般にノボラック樹脂系フォトリソレジストはレジストパターン形成後のポストベークや紫外線キュアにより、架橋反応が起きるため、パターンの耐熱性が改善される。ポリヒドロキシスチレン誘導体をベースポリマーとするレジストはポストベークや紫外線キュアでも架橋が起こりにくいため、パターン変形を生じる。このパターン変形はパターン形状により異なり、大きなパターンほど変形が大きい。上述のような膜厚変化や体積収縮は、精密な微細加工には大きな問題となると推定される。また、ポリヒドロキシ

スチレン誘導体をベース樹脂としたレジストはノボラック樹脂系フォトリソレジストと比較して、フッ酸水溶液での耐蝕性が低いという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、ポリヒドロキシスチレン誘導体をを含む化学増幅型レジストは遠紫外線、電子線及びX線リソグラフィにおいて、高感度で高解像性である利点を有するが、パターン形成後の工程におけるパターン変形が大きい問題点を含んでおり、いまだ実用に供することがむずかしいのが現状である。本発明の目的は、従来技術を上回る、プロセス適用性に優れた高エネルギー線露光用ポジ型レジスト材料のパターン形成方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は現像液に関する発明であって、化学増幅型ポジレジスト材料に用いられる現像液において、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドを含む現像液中に、ヘキサメチロールメラミン、フェニレンジアミン、キシリレングリコールから選ばれた1種以上の架橋剤が添加されてなることを特徴とする。また、本発明の第2の発明はパターン形成方法に関する発明であって、ポリヒドロキシスチレン誘導体をを含む化学増幅型ポジレジストに用いるパターン形成方法において、露光後に熱処理する工程、アルカリ水溶液に架橋剤を添加した現像液で現像する工程、及び脱水ベークする工程が含まれることを特徴とする。また、本発明の第3の発明は他のパターン形成方法に関する発明であって、本発明のパターン形成方法において、露光後に熱処理する工程、アルカリ水溶液に架橋剤を添加した現像液で現像する工程、及び遠紫外線照射後に熱処理する工程が含まれることを特徴とする。更に、本発明の第4の発明は他のパターン形成方法に関する発明であって、本発明のパターン形成方法において、露光後に熱処理する工程、アルカリ水溶液で現像する工程、架橋剤を含む溶液に浸漬処理する工程、及び脱水ベークする工程が含まれることを特徴とする。更にまた、本発明の第5の発明は他のパターン形成方法に関する発明であって、本発明のパターン形成方法において、露光後に熱処理する工程、アルカリ水溶液で現像する工程、架橋剤と強酸を含む溶液に浸漬処理する工程、及び脱水ベークする工程が含まれることを特徴とする。

【0005】本発明を略説すれば、本発明はポジ型レジスト材料の現像液とパターン形成方法に関する発明であって、パターン形成中あるいはパターン形成後パターンに架橋剤を拡散させ、また、その後の熱処理によりベース樹脂に架橋を生じさせることを特徴とする。

【0006】ベース樹脂が架橋し、パターンを強固にできれば、tBOC基が分解してもパターン変形を防止できるが、ポリヒドロキシスチレン系レジストは架橋を生

じにくい。このため、架橋剤の添加が必要となる。しかし、レジスト材料に架橋剤を添加するとポジ型レジストの場合、架橋剤による架橋反応によりポジ型の分解反応が影響を受ける問題がある。このため、架橋剤はパターン形成中かパターン形成後パターン中に導入する必要がある。本発明者らは、架橋剤をパターン中に導入する方法として有効な方法を見出し、本発明をなすに至った。

【0007】本発明の重要な作用の1つは現像液に架橋剤を添加しておき、現像時にパターンが膨潤して架橋剤がその中に拡散することである。その後、tBOC基の分解の生じない程度の低温で脱水ベークしてポリヒドロキシスチレンの架橋を生じさせる。脱水ベークの前に遠紫外線照射を行うと酸が発生するため、tBOCの分解と架橋が同時に起こる。この場合、体積収縮は大きい。架橋密度が高くなるため、耐熱性はより改善されるのである。もう1つはパターン形成後架橋剤を含んだ溶液中に浸漬し、パターン中に架橋剤を拡散させる。その後、tBOC基の分解の生じない程度の低温でベークして架橋を生じさせる。この時、強酸を添加することにより、酸は架橋剤と同様に拡散し、架橋と同時にtBOCの分解が起きる。このため、脱水ベーク前の遠紫外線照射と同じ効果が期待できる。

【0008】現像液としては、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドのうち、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が一般に使用されるが、架橋剤としては水溶性のヘキサメチロールメラミン、フェニレンジアミン、ベンゼンジカルボン酸、ベンゼンジスルホン酸やキシリレングリコールなど多官能性化合物が有効であった。架橋剤の添加量は0.5から15重量%まで変化させることができるが、現像液のアルカリ濃度を変化させるため、十分制御する必要がある。すなわち、酸性の架橋剤の場合現像速度が遅くなるので、現像時間を増加させる必要がある。逆に塩基性の架橋剤の場合、現像速度が速くなるので、現像時間を短くする必要が生じる。

【0009】パターン形成後浸漬処理する場合、その浸漬溶液としてはパターンを溶解しない水溶液又は、クロロベンゼンやキシレンなどの非極性有機溶媒を使用する必要がある。アルコール、ケトン系溶媒はパターンを溶解するため使用できない。水溶液の場合、上記水溶性の多官能性化合物が使用できる。クロロベンゼンなどの有機溶媒を使用する場合、架橋剤として多官能エポキシ化合物を使用することができる。架橋反応の触媒となる強酸はトリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸を使用できる。架橋剤の添加量は現像液の場合より、多くすることができるが、30%以上になるとレジストパターンが溶液に一部溶解するようになる問題があるので、それ未満に抑制する必要がある。処理液の温度を高くすることにより、パターン中への酸と架橋剤の拡散を促進することができる。

【0010】tBOC系化学増幅型レジストでパターン

を形成したのち、100℃のホットプレート上で2分間脱水ベークした。そのサンプルを120℃以上でベークすると1μm以下のパターンはほとんど変化しないが、100μm以上のパターンは収縮のため、パターンエッジの後退を生じる。特に140℃以上になるとこの変化量は大きくなり、5μm以上の後退を生じる。これに対し、脱水ベークの前にパターンを上記処理液に浸漬し架橋剤を拡散させ、レジストポリマーを架橋させることにより、パターンを強化したものはパターン変形が小さく*

ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部が

t BOC化された樹脂

3, 3-ビス〔p-(t-ブトキシカルボニルオキシ)

フェニル〕ブタン酸t-ブチルエステル

ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウム

トリフルオロメタンスルホネート

ジグリム(溶媒)

からなるレジスト溶液をシリコン基板に3000rpmでスピン塗布し、ホットプレート上に100℃で1分間ブリベークした。膜厚は0.9μmであった。

【0013】上記レジスト膜に加速電圧30kVの電子線20で描画したのち、75℃のホットプレート上でPEBを行った。続いて2.0%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の水溶液にヘキサメチロールメラミンを3重量%添加した現像液を用いて1分間現像を行い、水で1分間リンスした。ポジ型の特性を示し、Do感度は2μC/cm²であった。ヘキサメチロールメラミンを添加しない場合、4μC/cm²であり、架*

表 1

実施例	架 橋 剤	現像時間	感度μC/cm ²
1	ヘキサメチロールメラミン	1分	2
2	p-フェニレンジアミン	1分	2
3	キシリレングリコール	1分	4

【0016】実施例4~8

実施例1と同様に露光・PEBしたのち、2.0重量% TMAH水溶液で1分間現像した。得られたパターンを表2に示す架橋剤を5重量%含む水溶液で1分間浸漬処理したのち、脱水ベークによりパターンを架橋させた。

*LSIプロセスで使用できることを確認した。ベースポリマーの軟化温度以下ではパターン変形を小さくできるが、ポリヒドロキシスチレンをベースポリマーに使用した場合、180℃までパターン変形を抑制できる。

【0011】

【実施例】本発明を以下の実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0012】実施例1

80.6重量部

14重量部

5重量部

400重量部

※橋剤添加により高感度となる。得られたレジストパターンを100℃の脱水ベークにより架橋させることにより、140℃のベークでもパターン変形を生じないことを確認した。

【0014】実施例2及び3

実施例1の架橋剤ヘキサメチロールメラミンに代えて、下記表1の架橋剤を用いて実施例1と同様の方法でパターン変形の評価を行った。いずれの場合も140℃でパターン変形を生じないことを確認した。

【0015】

【表1】

この場合、実施例1~3よりも架橋剤濃度が高いため、架橋密度が高く、160℃のベークでもパターン変形を生じないことを確認した。

【0017】

【表2】

表 2

実施例	架 橋 剤
4	ヘキサメチロールメラミン
5	p-フェニレンジアミン
6	キシリレングリコール
7	ベンゼンジカルボン酸
8	ベンゼンジスルホン酸

【0018】実施例9～11

実施例4～8における処理液に触媒となるトリフルオロ酢酸（実施例9）、トリフルオロメタンスルホン酸（実施例10）、パラトルエンスルホン酸（実施例11）を5重量%添加した処理液を用い、実施例4～8と同様の方法でパターン変形を評価した。パターンに触媒の強酸が架橋剤と同時に拡散するため、架橋反応が完全であり、180℃のベークでもパターン変形のないことを確認した。

【0019】実施例12

架橋剤としてエボン815（ワコー製）を用いて、クロロベンゼンの5重量%溶液を調製した。実施例4～8と同様に得られたパターンをその液に1分間浸漬し、パターン変形を評価した。140℃のベークでも変形のないことを確認した。

【0020】実施例13

実施例4～8において、浸漬処理における液温を80℃にした時、パターンへの架橋剤の拡散と架橋反応が促進*

＊された。このため、得られたレジストパターンを100℃の脱水ベークにより架橋させることにより、いずれも180℃のベークでもパターン変形を生じないことを確認した。

【0021】実施例14

20 実施例1において脱水ベークの前に遠紫外線を照射した。続いて脱水ベークしたところ、10%の体積収縮が生じたが、200℃以上の耐熱性が認められた。また、フッ酸水溶液での基板からのはく離耐性が改善された。

【0022】

【発明の効果】本発明のパターン形成方法は、tBOC系化学増幅型レジストのパターン形成において、パターンに架橋剤を拡散させそしてベース樹脂と架橋させることにより、エッチングにおけるパターン変形を抑制できる特徴を有する。この方法により、高精度のエッチングが可能となり、寸法制御性に優れているため半導体集積回路の微細加工に有用である。また、フッ酸水溶液に対するはく離耐性が大幅に改善される効果があった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G03F 7/38

7/40

H01L 21/027

識別記号

511

501

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.